

高分子Langmuir-Blodgett膜における光誘起電子移動過程に関する研究

著者	八つえ 徹
号	1579
発行年	1993
URL	http://hdl.handle.net/10097/6852

氏 名	八 杖 徹
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科,専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	高分子 Langmuir-Blodgett 膜における 光誘起電子移動過程に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 宮下 徳治
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 宮下 徳治 東北大学教授 松田 實 東北大学教授 四ツ柳隆夫 東北大学教授 板谷 謹悟

論 文 内 容 要 旨

光エネルギー変換の理想系として葉緑体における光合成が挙げられる。この光合成はリン脂質二分子膜で代表されるように比較的簡単な両親媒性化合物の分子集合体を反応場とし、その組織体内に配置された一連の分子リレーシステムによる高効率のエネルギー移動と電子移動により、太陽光が膜を隔てて化学エネルギーに変換され、蓄積されている。

厚さ100 Åに足らぬ薄い膜がこれだけの機能の発現することは驚異的であり、人工的分子集合体でも類似の光化学系を構築できることが期待されている。この光合成のすぐれた光エネルギー変換機能を人工的に発現させるため近年、ミセル、二分子膜、リボソームあるいはラングミュアーブロジェット (LB) 膜などの分子集合体を反応場とする光化学反応の研究が盛んに行われている。光合成ばかりではなく、生体系の種々の機能発現には高度に組織化された分子集合体が重要な反応場となっていることが明らかになるに従い、分子レベルで捕らえた分子集合体の化学が新しい化学の分野として注目を浴びている。

一方、固体系での電子移動の素過程は複雑でかつ相互依存しているため、実際の実験結果を理論式を用いて定量的に解析することが困難となっている。ドナーおよびアクセプター分子を溶媒中に凍結した系ではドナー・アクセプター間の距離の制御が困難である。LB法は水面上の単分子膜を累積する手法であることからドナー・アクセプター間の距離を任意に制御することができる。このことより近年低分子両親媒性化合物を用いて LB 膜内での光誘起電子移動過程の解析が行われている。しかし低分子両親媒性化合物を用いた LB 膜内での光誘起電子移動過程は色素分子の会合によ

り種々の励起状態が生じ、反応を定量的に解析することが困難となっている。

以上の背景のもとに、本研究は高分子 LB 膜を用い、高分子 LB 膜における光誘起電子移動過程に関する検討を目的とした。すなわち、光機能性高分子 LB 膜を作成することを第一の目的とし、得られた光機能性高分子 LB 膜から種々の電子受容体への LB 膜内での光誘起電子移動過程の実験結果を理論式を用いて定量的に解析することを第二の目的とした。第三にはそうして得られた知見をもとに、光合成と同様に高効率なエネルギー移動を伴った電子移動系を構築することを目的とした。本論文は以下の 7 章で構成されている。

第 1 章 緒 言

本研究の背景、高分子 LB 膜を光誘起電子移動過程の研究に用いる有用性を概説し、本研究の位置付けおよび目的を明らかにした。

第 2 章 カルバゾール基を有する共重合体の単分子膜および LB 膜の作成

光化学の分野において古くから研究がなされその光物理的挙動が知られており、光導電性やゼオグラフィーにおける光レセプターなどに応用されているカルバゾール基を *N*-長鎖アルキルアクリルアミドとのラジカル共重合によって種々のアルキル鎖長を有する光機能性共重合体が得られた。表面圧 (π)-面積 (*A*) 曲線の検討結果よりこれらの共重合体は水面上で安定な単分子膜を形成し、特にアルキル鎖長 12 の *N*-ドデシルアクリルアミドをモノマーとした共重合体 DDA-C₁₂ が最も安定な単分子膜を形成した。DDA-C₁₂ 共重合体中のカルバゾール基含有率を変化させたところカルバゾール基含有率が約 30% まで安定な単分子膜を形成した。DDA-C₁₂ 共重合体はカルバゾール基含有率が変化しても水面上単分子膜においてカルバゾール基が固有の面積を有して配列し、共重合体が水面上でコイル状や折り重なった配置を取っていないことが示された。これらの単分子膜は累積比 1.0 で固体基板上に移し取ることができ、Y 膜を与えることが明らかとなった。

第 3 章 高分子 LB 膜におけるカルバゾール基の光物理的挙動

カルバゾール基は光化学の分野において古くから研究されておりその光物理化学的性質がよく知られているが、分子レベルで制御した膜中に導入した光物理的挙動の研究例は少ない。本章では *N*-ビニルカルバゾールを有する高分子 LB 膜の光物理挙動について検討した。

第 2 章で LB 膜中のカルバゾール基は長軸が基板面と平行に配向していることが結果として得られた。このことより遷移モーメントが同一軸上に平行に並び、双極子相互作用が大きくなり、LB 膜内での高効率なエネルギー移動が可能になると考えられる。共重合体は溶液中ではカルバゾール基含有率が 31.3% の場合でもまったく excimer 発光は与えなかったのに対し、LB 膜では 12.5% のものから excimer 発光を与えた。この excimer 形成効率の違いは LB 膜中では高効率なエネルギー移動が可能となっているため、わずかに存在する excimer 形成サイトへの高効率なエネルギー移動が生じていると考えられる。累積層数を変化させて excimer 発光挙動を検討したところ Förster 型のエネルギー移動の臨界距離よりも長い距離である tail to tail 間の距離 26.5 Å でもエネルギー移

動が生じていることが示された。LB 膜中での長距離な tail to tail 層間のエネルギー移動はアルキル鎖長が14である *N*-テトラデシルアクリルアミドをモノマーとして用いた共重合体の場合には層間のエネルギー移動は抑制された。LB 膜中での Förster 型のエネルギー移動の臨界距離はアルキル鎖長が12と14の間の距離 (26.5 Å から 31.5 Å) にあると推定される。

第 4 章 高分子 LB 膜中における光誘起電子移動過程

第 3 章において本研究で用いた共重合体の LB 膜はわずかに存在する excimer 形成サイトへの高効率なエネルギー移動が生じていることが示された。本章ではこの高効率なエネルギー移動を利用して光合成と同様なエネルギー移動を伴った電子移動系の構築を試みた。電子受容体には電子受容性が高く、熱力学的な検討において光誘起電子移動反応が合理的であるステアリルビオローゲンをを用いた。LB 膜内の層間でのカルバゾール基からステアリルビオローゲンへの光誘起電子移動反応を定常蛍光消光法により検討した。ステアリン酸とステアリルビオローゲンの混合 LB 膜中のステアリルビオローゲン混合比を増加させるに従い、共重合体 LB 膜中のカルバゾール基の発光強度の減少が観測された。カルバゾール基の発光強度の減少は光励起されたカルバゾール基からステアリルビオローゲンへの電子移動反応が進行していることを表している。カルバゾール基からステアリルビオローゲンへの電子移動効率は DDA-Cz (12.5%) の共重合体を用いたものが最も効率よく進化した。種々の検討より本系における光誘起電子移動過程は共重合体の層内における光励起されたカルバゾール基の excimer 形成サイトへのエネルギー移動と電子移動サイトへのエネルギー移動の二つの過程の競争過程に支配されていることが示された。また、カルバゾール基を LB 法を用いて同一平面上に規則正しく配列することができたことにより光合成と同様に高効率なエネルギー移動を伴った電子移動が生じていることが明らかとなった。

第 5 章 電子移動過程の定量的解析

第 4 章において共重合体中の励起カルバゾールからステアリルビオローゲンへの電子移動過程は共重合体の層内における光励起されたカルバゾール基の excimer 形成サイトへのエネルギー移動と電子移動サイトへのエネルギー移動の二つの過程の競争過程に支配されていることが示された。本章では近年盛んに議論されている固体系での電子移動過程の理論式を用いて LB 膜内での光誘起電子移動過程を定量的に解析することを試みた。ステアリルビオローゲンを電子受容体として用い、ドナー・アクセプター間の距離に対する光誘起電子移動過程の検討を行ったところトンネリング機構を仮定した理論式で定量的に解析することができた。また、LB 膜構造を大きく変化させることなく酸化還元電位を変化させることのできる三種類のポリジニウム塩を電子受容体として用いて光誘起電子移動過程における反応自由エネルギー変化の電子移動過程への影響を検討した結果、同様にトンネリング機構を仮定した理論式で定量的に解析することができ、その電子移動が反応自由エネルギー変化に依存した Marcus の電子移動の理論に従い進行していることが示された。

第6章 2-(9-カルバゾリル)エチルアクリレートを有する共重合体のLB膜

第4章においてカルバゾール基を導入したLB膜内でのステアリルビオローゲンへの光誘起電子移動過程はカルバゾール基間の高効率な励起エネルギー移動を伴った電子移動過程であることが示された。しかし系内に excimer 形成サイトが存在する場合にはそこで励起エネルギーがトラップされてしまい電子移動反応が抑制されることが示された。本章ではより高効率な電子移動系の構築を目的とした。2-(9-カルバゾリル)エチルアクリレート (CzEA) 共重合体のLB膜はCzEA含有率が37%においてもほとんど excimer 発光は観測されなかった。excimer 発光を与えないこの共重合体を用いてステアリルビオローゲンへの光誘起電子移動過程を検討した。CzEA含有率が高い共重合体ほど電子移動効率が高い結果を与えた。これは共重合体内で excimer 形成サイトが非常に少ないために光励起されたカルバゾール基の励起エネルギーは excimer 形成サイトに到達できるためであると考えられる。excimer 形成サイトでのエネルギートラップのない系での光誘起電子移動を実現できたことより光合成と同様な高収率なエネルギー移動を伴った電子移動系が構築できた。

第7章 総括

本章は本論文の総括である。

審 査 結 果 の 要 旨

分子を高度に配向制御した高秩序な有機超薄膜である Langmuir - Blodgett (LB) 膜, 特に高分子化合物からなる高分子 LB 膜が注目されている。本論文は光機能団を有する高分子化合物を用いた安定な LB 膜の作成の分子設計, および光機能性発現の重要なプロセスである光誘起電子移動過程を高分子 LB 膜中にて詳細に検討した研究の成果をまとめたものであり, 全編 7 章よりなる。

第 1 章は本論文の緒言である。

第 2 章では光機能団を有する高分子 LB 膜の作成について述べている。光機能団としてカルバゾール発色団を選び, 長鎖アルキルアクリルアミドポリマーに共重合法により導入し, その共重合体の単分子膜挙動および LB 膜の作成について検討を行い, 良質な高分子 LB 膜の作成に成功している。

第 3 章では高分子 LB 膜中では高度に分子配向したカルバゾール基の光物理的挙動について検討を行い, LB 膜中では高度に分子配向したカルバゾール基間の高効率なエネルギー移動が生じていることを見いだしている。

第 4 章はビニルカルバゾール共重合体 LB 膜のカルバゾール基から電子受容体のステアリルピオローゲンを含む LB 膜への光誘起電子移動に関する研究である。光励起されたカルバゾールからステアリルピオローゲンへの電子移動過程はカルバゾール基間の高効率なエネルギー移動を伴った電子移動過程であることが示されたが, その電子移動効率はエネルギートラップサイトとして作用する LB 膜内に存在するエキシマー形成サイトの存在により減少することを明らかにしている。

第 5 章では前章で検討した高分子 LB 膜中での電子移動過程について理論式による定量的解析を行っている。高分子 LB 膜内での励起カルバゾールから種々の電子受容体への電子移動過程はトンネリング機構を仮定した理論式で定量的に表せることを示し, 電子移動効率の高分子 LB 膜内でのドナー・アクセプター間の距離, および反応自由エネルギー変化への依存性を定量的に明らかにしている。

第 6 章では前章までの知見に基づき, 高効率な電子移動を行う高分子 LB 膜の分子設計を行っている。エキシマー形成サイトの存在しない高分子化合物を合成し, その LB 膜の作成を行い, 光誘起電子移動過程について検討した。エキシマー形成サイトが非常に少ない高分子化合物からなる LB 膜中では光励起されたカルバゾール基の励起エネルギーはエキシマー形成サイトにトラップされることなく電子移動サイトに到達できるため, より高効率な電子移動過程を実現していることを明らかにしている。

第 7 章は本研究の総括である。

以上要するに本論文は, 光機能団であるカルバゾール基を高分子 LB 膜に導入することに成功し, 分子レベルでの光誘起電子移動過程を詳細に検討し, 高秩序な有機超薄膜における電子移動過程の定量的解析に成功したものであり, 光機能性材料の分子レベルでの機能設計に関する重要な知見を含んでおり, 応用化学および材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって, 本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。